

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AK

(11)Publication number : 61-246219

(43)Date of publication of application : 01.11.1986

(51)Int.Cl.

C08G 8/28

C08G 59/08

H01L 23/30

(21)Application number : 60-087698

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1985

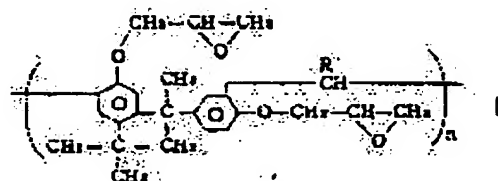
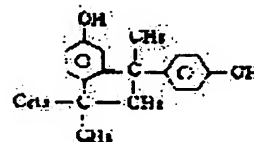
(72)Inventor : TOYOSHIMA YOSHIKI
TAKAHASHI TSUTOMU
SAITO NORIAKI

(54) POLYPHENOL NOVOLAK GLYCIDYL ETHER, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ether which is low in a hydrolyzable chlorine content and can give a cured product of excellent heat resistance, by condensing a specified bisphenol with an aldehyde and converting the obtained polyphenol into a glycidyl ether by reaction with an epihalohydrin.

CONSTITUTION: A polyphenol is prepared by polycondensing a bisphenol (1,3,3- trimethyl-1-p-hydroxyphenylindan-6-ol) of formula I with an aldehyde of the formula: RCHO. This polyphenol is converted into a polyphenol novolak glycidyl ether of formula II by etherification with an epihalohydrin. In the formulae, R is H, a 1W4 C alkyl or an aromatic group and $1.5 \leq n \leq 25$. The obtained compound of formula II is mixed with various additives and can be used as a sealing agent for, especially, semiconductor integrated circuits.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-246219

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月1日

C 08 G 8/28
59/08
H 01 L 23/30

1 0 1

2102-4J

6946-4J

R-6835-5F

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 多価フェノールノボラックのグリシジルエーテル、その製造方法及び用途

⑯ 特 願 昭60-87698

⑰ 出 願 昭60(1985)4月24日

⑱ 発 明 者 豊 嶋 芳 樹 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 高 橋 勉 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑳ 発 明 者 斉 藤 憲 明 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
㉒ 代 理 人 弁理士 諸石 光 瀬 外1名

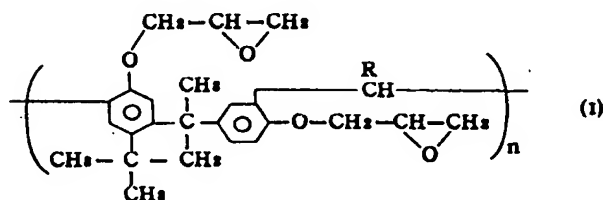
明 細 書

1. 発明の名称

多価フェノールノボラックのグリシジルエーテル、その製造方法及び用途

2. 特許請求の範囲

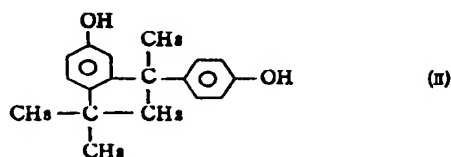
(1) 一般式



(式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基であり、nは平均1.5以上2.5以下の数である。)

で表わされる多価フェノールノボラックのグリシジルエーテル。

(2) 式



で表わされるビスフェノール(1,8-ナトリメチル-1, p-ヒドロキシフェニル-インダネン-8-オール)を、一般式



(式中、Rの定義は、上記一般式(I)のそれと同じである。)

で表わされるアルデヒド類と縮重合して多価フェノールとし、ついで該多価フェノールをエピハロヒドリンでもってグリシジルエーテル化することを特徴とする多価フェノールのグリシジルエーテルの製造方法。

(8) 上記一般式(I)で表わされる多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルからなる半導体集積回路封止剤。

8. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は特定のエポキシ樹脂に関する。

従来の技術

半導体集積回路封止用の樹脂材料には、半導体集積回路を外部環境から保護するために、様々な厳しい物性が要求されている。

封止用の樹脂としては、耐湿性、加工性、電気特性及び価格の面から、エポキシ樹脂が主流となっている。その中でもフェノールノボラック及びクレゾールノボラックのグリシジルエーテルが、耐熱性、耐湿性などの面で優れており、現在、最も多く用いられている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、近年、半導体素子の高密度化及び大型化が急速に進んできており、さらに高品質の樹脂材料が要求されている。この封止用樹脂材料には、第一に、加水分解性塩素の少ないこと、次に高ガラス転移温度及び低弾性率であることが要求されている。特に、高ガラス転

移温度が要求されるのは、次の2つの理由による。第一には、半導体素子による発熱の問題である。すなわち、半導体素子の発熱により、その内部温度は、160℃にも達することが知られており、今後、半導体素子の高密度化及び大型化が進むにつれ、発熱の増大が予想されている。第二には、半導体集積回路の製作工程において、配線等のハンダ付をする際に、約260℃の熱がかかることである。将来は、製作工程の自動化、簡素化のために半導体素子をハンダ浴に浸漬することも考えられており、それに耐え得るだけの耐熱性を要求されている。

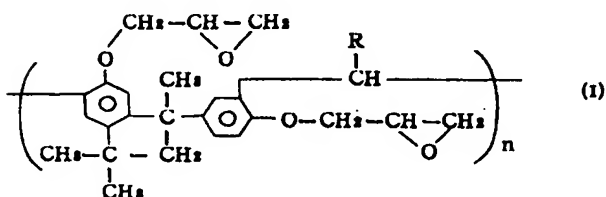
本発明の目的は、加水分解性塩素が少なく、かつ耐熱性に優れた硬化物を提供し得る多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルを得ることである。

問題を解決するための手段

本発明者らは、前記の要求を満足する多価フェノールのグリシジルエーテルについて鋭意検討の結果、次に示すような特定の構造を有する

多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルにすることにより、かかる要求が満足されることを見出した。

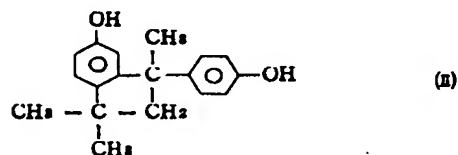
すなわち、本発明は、一般式



(式中、Rは水素原子、炭素数1～4個のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基であり、nは平均1.5以上2.5以下の数である。)

で表わされる多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルに関する。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、式



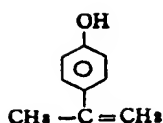
で表わされるビスフェノール(1,8,8-トリメチル-1,p-ヒドロキシフェニル-インダネン-6-オール)を、一般式



(式中、Rは水素原子、炭素数1～4個のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基である。)

で表わされるアルデヒド類と縮重合して多価フェノールノボラックとし、ついで該多価フェノールをエピハロヒドリンでもってグリシジルエーテル化することにより製造できる。

本発明の式(II)で表わされるビスフェノールは、例えば、米国特許第3,288,864号明細書に記載の方法で製造できる。すなわち、式



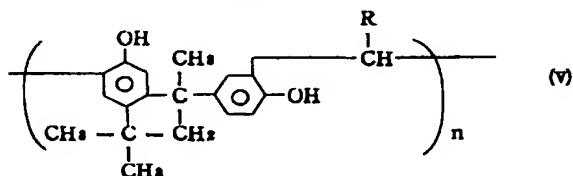
(iv)

で表わされる p-イソプロペニルフェノールを有機溶剤中で、フリーデルクラフト触媒、例えば三弗化ほう素、塩化アルミニウムなどを加えて加熱することにより得られるが、この方法のみには限られない。

一般式(iv)で表わされるアルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどである。

式(i)において数平均繰返し単位数 n は平均 1.5 以上 2.5 以下であり、好ましくは 2 以上 1.5 以下である。該 n が 2.5 を超えると高分子量体となり、該グリシジルエーテルは高温条件でも高粘度となり、取扱いが困難となる。また、該 n が 2 より小さいと該グリシジルエーテルは常温で半固形もしくは粘調な液となって取扱いが困難となる。また、数平均分子量は、約 500

なものであり、一般式



(v)

(式中、R は水素原子、炭素数 1～4 個のアルキル基、芳香族基からなる群より選ばれた基であり、 n は平均 1.5 以上 2.5 以下の数である。)

で表わされる。

なお、本発明の新規な多価フェノールノボラックは、一般にエポキシ樹脂を主剤とする時の硬化剤としても使用することができる。

このようにして得た多価フェノールノボラックをグリシジルエーテル化するには、一価または多価のフェノールからそのグリシジルエーテルを製造するのに通常用いられる方法が適用できる。例えば、多価フェノール類をエピハロヒドリンに溶解し、この溶液にアルカリ金属水酸

～10,000 の範囲である。数平均分子量は、蒸気圧浸透圧法により決定され、これより数平均繰返し単位数が算出される。

本発明の、式(iv)で表わされるビスフェノールと一般式(iv)で表わされるアルデヒド類を縮重合し、多価フェノールノボラックとするには、通常用いられるノボラック型フェノール樹脂の製造方法が適用でき、回分式でも、特開昭 51-180498 号記載のように連続法でもよい。製法の一例を示すと、エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー(インターサイエンス・パブリッシャーズ)第 10 巻 1 頁のフェノリック・レジンズの項に記載されるように、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸又はパラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸又は酢酸亜鉛などの金属塩を触媒としてフェノール類とアルデヒド類からの縮重合により製造される。また、必要により、芳香族系などの溶剤を使用してもよい。このようにして得られる多価フェノールノボラックは新規

化物水溶液を連続的に添加しその間反応混合物から水及びエピハロヒドリンを蒸留し、蒸留した液を分液して水層は除去しエピハロヒドリンは反応系内に戻すという製造法を用いることができる。エピハロヒドリンの具体例としては、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリンなどがあるが、工業的な入手の容易性からエピクロロヒドリンが好ましい。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、これに硬化剤、硬化促進剤、無機質充填剤等を配合して各種の用途に用いられる。

硬化剤としては、フェノールノボラック、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無機質充填剤としてはシリカ、アルミナ、タルク、クレー、ガラス繊維などである。硬化促進剤としては、イミダゾール類、三級アミン

類、フェノール類などである。また必要に応じてステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、カルナバワックス、モンタンワックスなどの内部離型剤、トラブロムビスフェノールのグリシジルエーテルなどの難燃性付与剤を配合することができる。

硬化剤、充填剤、硬化促進剤および内部離型剤の配合量はそれぞれの種類によって変化するが、原則として硬化剤は多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルのエポキシ基のモル数と同等な硬化剤の官能基のモル数になるような配合量、充填剤は全配合量の体積に対して充填剤がほぼ最密充填に近くなるような配合量、硬化促進剤は触媒量程度の配合量、内部離型剤は全配合量に対して約0.2～2.0重量%がそれぞれ使用される。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、従来よりあるオルソクレゾールノボラックのグリシジルエーテルまたはフェノールノボラックのグリシジルエーテルよりも

高ガラス転移温度の硬化物が得られ、また加水分解性塩素の含有量が小さい。

このため本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、上記の各種の配合剤を配合して特に半導体集積回路の封止剤として好適に使用できる。

また、本発明のグリシジルエーテルを主成分とし、これとジシアンジアミド、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ジエチルトリアミン、トリエチレントリアミンなどの硬化剤、硬化促進剤を溶剤に溶解させ、ガラスクロス、ガラス不織布、ポリエステルクロス、ポリエステル不織布、アスベスト紙などの有機、無機繊維基材に含浸後乾燥したプリプレグを積層成形するなどの方法により、本発明の新規なグリシジルエーテルを積層板用の主剤として使用することができる。

実施例

以下本発明を実施例をもって説明する。

本発明でいうエポキシ当量とはグリシジルエーテル基1モル当りのグラム当量で定義される。また加水分解性塩素とはノボラック型置換フェノール樹脂のグリシジルエーテルをジオキサニに溶解し水酸化カリウムのアルコール溶液を加え還流状態で80分間加熱したときに脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で逆滴定により定量し該化合物中の塩素原子の重量百分率で定義したものである。また、軟化点はJIS-K2581(石油アスファルト軟化点試験法(環球法))で測定した。数平均分子量は、蒸気圧浸透法で測定した。

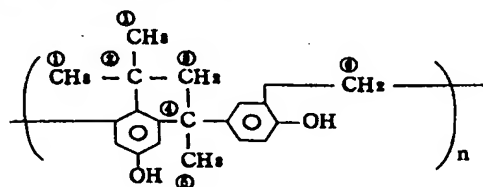
実施例1

(1) 多価フェノールノボラックの合成

温度計、冷却管、滴下ロート、攪拌器を取り付けた1ℓフラスコに1,8,8-トリメチル-1, p-ヒドロキシフェニル-インダン-6-オール(純度92%)0.5モルをトル

エン150gに溶かし触媒としてパラトルエンスルホン酸0.01モルを入れ、約100℃に加熱した。続いて87%ホルマリン水溶液(ホルムアルデヒド0.15モルを含む)を滴下ロートより1時間で連続的に添加した。滴下後5時間保温した後、NaOH水溶液で触媒を中和し、濃縮により未反応物、水分を取り除き、常温で固型の樹脂を得た。この樹脂の軟化点は101℃、数平均分子量は690であった。この樹脂を重水素置換アセトンで溶媒として¹³C-NMRを測定した。そのチャートを第1図に示す。

第1図の¹³C-NMRチャートのピークの帰属は次のとおりである。



① 80.5 ppm, ③ 40.0 ppm, ⑤ 59.9 ppm

④ 50.0 ppm, ⑥ 80.8 ppm, ⑧ 81.0 ppm

芳香環炭素：約 111 ~ 157 ppm

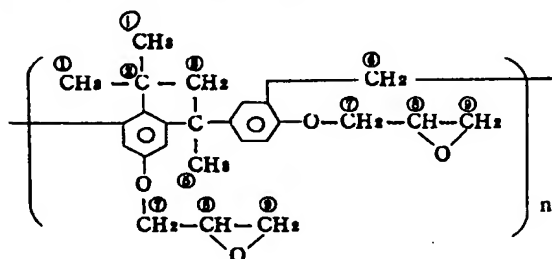
(2) 多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルの合成

温度計、分離管、滴下ロート、攪拌器を取り付けた 1 L フラスコに (1) で得られた多価フェノール 1.0 モル（フェノール性水酸基として）をエピクロルヒドリン 7.0 モルに溶解する。温度 80℃、圧力 250 mmHg に保ち、8 時間で 48% NaOH 水溶液を連続的に添加した。この間エピクロルヒドリンと水とを共沸させて液化し分離管で有機層と水層とに分離し、水層は系外に除去し有機層は系内に循環した。反応終了後 1 時間保温し未反応のエピクロルヒドリンを蒸発除去し、反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解した。次に副生塩を分別したのちメチルイソブチルケトンに蒸発して除去して室温で固型の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は 82℃、数平均分子量

1170、エポキシ当量 227、加水分解性塩素は 0.06 wt% であった。また、この樹脂を重水素置換クロロホルムに溶かし、 ^{13}C -NMR を測定した。そのチャートを図 2 に示す。

図 2 の ^{13}C -NMR チャートのピークの帰属は次のとおりである。



① 80.6 ppm, ② 42.2 ppm, ③ 59.7 ppm,

④ 50.1 ppm, ⑤ 80.5 ppm, ⑥ 80.8 ppm,

⑦ 68.8 ppm, ⑧ 50.0 ppm, ⑨ 44.5 ppm,

芳香環炭素：約 108 ~ 158 ppm

(8) 硬化物の粘弾性測定

(2) で得られた多価フェノールのグリシジル

エーテルを 1.0 モル（エポキシ基として、具体的には 227 g）とフェノールノボラック 1.0 モル（フェノール性水酸基として）と硬化促進剤として全量に対し 0.8 重量部のトリメチルアミノメチルフェノール（住友化学工業株式会社製、スミキヤー[®] D）をロール混練し組成物とした。次にこの組成物を加圧・加熱プレスにより 1 mm のシートに成型した。この成形物を 170℃ で 5 時間後硬化して硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を図 8 に示す。ガラス転移温度は (225℃) であった。

比較例 1

市販のクレゾールノボラックのグリシジルエーテル（住友化学工業株式会社製スミエポキシ[®] ESCN-220）を主剤として、実施例 1 の (8) と同様な処方で硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を図 8 に示す。ガラス転移温度は 198℃ であった。

比較例 2

1,8,8-トリメチル-1, p-ヒドロキシフェニル-インダネン-6-オール（純度 92%）を原料として、実施例 1 の (2) の方法で多価フェノールのグリシジルエーテルを得た。この多価フェノールのグリシジルエーテルは、常温で半固型であり、エポキシ当量は 208、加水分解性塩素は 0.09 wt% であった。

この多価フェノールのグリシジルエーテルを主剤として、実施例 1 の (8) と同様な処方で、硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を図 8 に示す。ガラス転移温度は 168℃ であった。

図 8 を詳細に説明するならば、横軸は粘弾性測定時の温度、縦軸の左側は動的弾性率、縦軸の右側は $\tan \delta$ を示す。実線は実施例 1、点線は比較例 1、一点鎖線は比較例 2 の硬化成形物についての測定結果である。上側の実線 1、点線 2、および一点鎖線 3 は、動的弾性率を示し、本文中では単に弾性率と表現し

た。また、下側の実線 1'、点線 2'、および一点鎖線 8'は、 $\tan \delta$ を示す。

-70℃付近での $\tan \delta$ のピークは副分散とよばれ分子のミクロブラウン運動に帰因する。160℃付近および200℃付近の $\tan \delta$ のピークは、主分散とよばれ分子全体の運動に帰因し、 $\tan \delta$ のピーク点での温度をガラス転移温度とする。

発明の効果

現在、半導体封止用には、主として、比較例1に示したようなクレゾールノボラックのグリシジルエーテルが用いられている。これに対して、より低弾性率で、より高いガラス転移温度を持つグリシジルエーテルが要求されている。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、従来からのクレゾールノボラックのグリシジルエーテルや耐熱性のグリシジルエーテルに対して高いガラス転移温度を持ち、かつ弾性率及び加水分解性塩素含有量は同等であり、半導体封止用の組成物の主剤として優れ

た特性を有する。

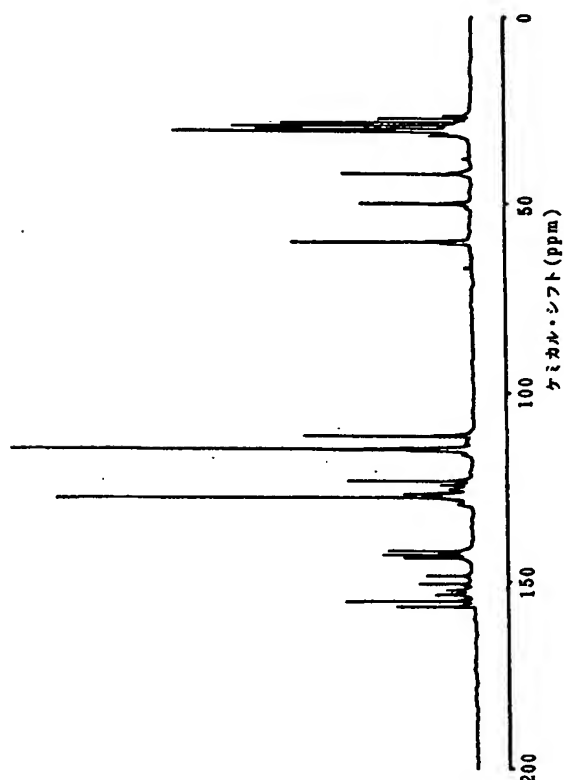
4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の(1)で得られた多価フェノールノボラックの ^{13}C -NMRチャートである。

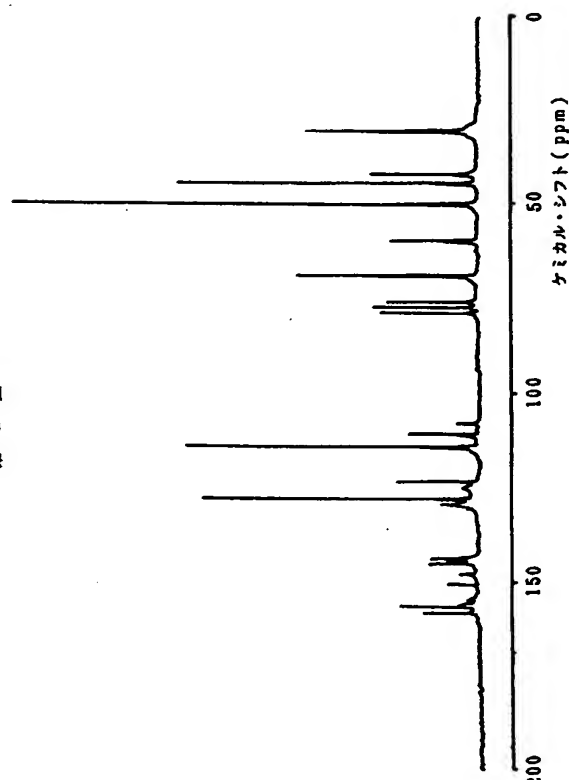
第2図は、実施例1の(2)で得られた多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルの ^{13}C -NMRチャートである。

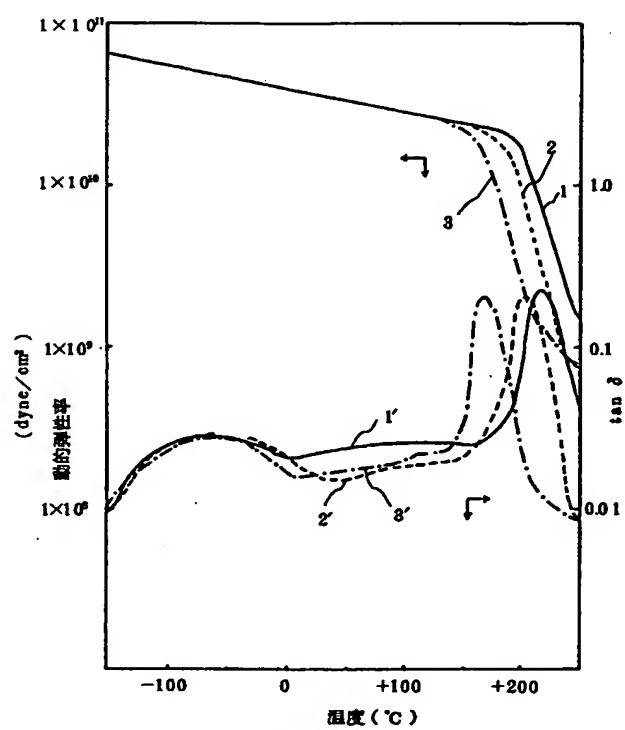
第8図は、実施例1、比較例1および2の硬化成形物についての粘弾性測定結果(動的弾性率または $\tan \delta$ -温度関係図)である。第8図において、1, 2, 8はそれぞれ実施例1、比較例1, 2の硬化成形物の動的弾性率-温度関係を示す。また1', 2', 8'はそれぞれ実施例1、比較例1, 2の硬化成形物の $\tan \delta$ -温度関係を示す。

第1図



第2図





第 8 図